

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA NAVAL E OCEÂNICA
ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

PNV-2321 TERMODINÂMICA E TRANSFERÊNCIA DE CALOR

RELAÇÕES TERMODINÂMICAS IMPORTANTES

1.EQUAÇÕES DE GIBBS

Considere uma substância compressível simples na ausência de efeitos de movimento ou gravitacional. A primeira lei, para uma mudança de estado, para estas condições é:

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (1)$$

Admitindo que o processo seja reversível tem-se:

$$\delta Q = Tds \quad (2)$$

$$\delta W = pdV \quad (3)$$

Substituindo as equações (2) e (3) em (1) obtém-se:

$$Tds = dU + pdV \quad (4)$$

Vale ressaltar que a Eq. (4) só vale para processos reversíveis e que ela opera somente com propriedades termodinâmicas. Admita que ocorra um processo irreversível entre dois estados quaisquer. A Eq. (4) não pode ser integrada para este processo mas ela pode ser integrada para um processo reversível entre os dois estados e assim obter a variação de entropia.

A entalpia é definida como:

$$H = U + pV$$

A diferencial desta equação é dada por:

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (5)$$

Substituindo a Eq. (5) em (4) tem-se:

$$Tds = dH - Vdp \quad (6)$$

Dividindo as Eqs(4) e (6) pela massa tem-se as equações de Gibbs:

$$Tds = du + pdv$$

$$Tds = dh - vdp$$

2 RELAÇÕES PARA GÁS PERFEITO

2.1 CALORES ESPECÍFICOS

Os calores específicos a volume constante e pressão constante foram definidos, respectivamente, como:

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$$

$$c_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_p$$

No caso de gás perfeito pode-se mostrar que a sua energia interna bem como a sua entalpia só depende da temperatura. Desta forma define-se os calores específicos para gás perfeito como sendo:

$$c_{v_o} = \left(\frac{du}{dT} \right)_v \quad (7)$$

$$c_{p_o} = \left(\frac{du}{dT} \right)_p \quad (8)$$

onde o subscrito o significa gás perfeito.

Como todos os gases apresentam um comportamento próximo do gás perfeito quando a pressão tende a zero, o calor específico de gás perfeito para uma dada substância é muitas vezes chamado de calor específico a pressão zero e os calores específicos a pressão constante e nula recebem o símbolo c_{p_o} e o de volume constante c_{v_o} .

Considere agora a definição de entalpia e a equação de estado de para gás perfeito:

$$h = u + pv \quad (9)$$

$$pv = RT \quad (10)$$

Substituindo a equação (10) em (9) tem-se:

$$h = u + RT \quad (11)$$

Diferenciando a equação (11) obtém-se:

$$dh = du + RdT \quad (12)$$

Considerando-se as relações (7) e (8) tem-se que a equação pode ser expressa como:

$$c_{p_o} dT = c_{v_o} dT + RdT$$

Portanto

$$c_{p_o} - c_{v_o} = R \quad (13)$$

Seja

$$k = \frac{c_{p_o}}{c_{v_o}} \quad (14)$$

Com a definição desta constante tem-se que os calores específicos podem ser dados como:

$$c_{v_o} = \frac{R}{k-1} \quad (15)$$

$$c_{p_o} = \frac{kR}{k-1} \quad (16)$$

2.2 RELAÇÕES PARA PROCESSOS ADIABÁTICOS REVERSÍVEIS

Considere a relação

$$Tds = du + pdv \quad (17)$$

Para um processo adiabático reversível tem-se $ds=0$. Portanto a equação (17) pode ser reescrita como:

$$c_{v_o} dT + pdv = 0 \quad (18)$$

Diferenciando a equação de estado do gás perfeito e levando-se em consideração a equação (18) obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{c_{v_o}}{R} (pdv + vdp) + pdv &= 0 \\ \frac{1}{k-1} (pdv + vdp) + pdv &= 0 \\ \frac{dp}{p} + k \frac{dv}{v} &= 0 \end{aligned} \quad (19)$$

Se admitirmos que k é constante pode-se obter a partir da equação (19) a relação

$$pv^k = \text{constante} \quad (20)$$

que é válida para um processo adiabático reversível de um gás perfeito

A partir da equação (20) pode-se obter as seguintes relações envolvendo pressão, volume específico e temperatura:

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^k = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^k \quad (21)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{k-1} \quad (22)$$

2.3 PROCESSOS POLITRÓPICOS

Quando um gás realiza um processo reversível no qual há transferência de calor, o processo freqüentemente ocorre de modo que a curva $\log(p)$ x $\log(V)$ é uma linha reta ou o processo é descrito por:

$$pV^n = \text{constante} \quad (23)$$

Processos descritos pela Eq. (23) são chamados de politróticos e n é uma constante que deve ser obtida, em princípio, experimentalmente. No entanto, para alguns processos familiares o valor de n pode ser obtida imediatamente:

Processo isobárico	$n = 0$	(pressão constante)
Processo isotérmico	$n = 1$	(temperatura constante)
Processo isoentrópico	$n = k$	(entropia constante)
Processo isocórico	$n = \infty$	(volume constante)

A partir da Eq. (23) pode-se obter as seguintes relações:

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^n \quad (24)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \quad (25)$$

O trabalho realizado na fronteira móvel durante um processo politrótico reversível por um gás perfeito pode ser calculado como:

$$W_{12} = \int_1^2 p dV = \text{constante} \int_1^2 \frac{dV}{V} = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1-n} = \frac{mR}{1-n} (T_2 - T_1) \quad (26)$$

2.4 VARIAÇÃO DE ENTROPIA

Seja a relação:

$$Tds = du + pdv = c_{v_o} dT + pdv$$

$$\therefore ds = \frac{c_{v_o}}{T} + \frac{pdv}{T} \quad (27)$$

A partir da equação de estado de gás perfeito obtém-se:

$$\frac{p}{T} = \frac{R}{v} \quad (28)$$

Substituindo a equação (28) em (27) chega-se a:

$$ds = c_{v_o} \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} \quad (29)$$

Admitindo c_{v_o} constante e efetuando a integração da equação (29) tem-se:

$$s_2 - s_1 = c_{v_o} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + R \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) \quad (30)$$

Analogamente, utilizando a relação:

$$Tds = dh - pdv$$

obtém-se a seguinte equação para o cálculo da entropia para gás perfeito:

$$s_2 - s_1 = c_{p_o} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - R \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \quad (31)$$